

Refrigerant

Publication number: AU7276996
Publication date: 1997-05-15
Inventor: ZHU MINGSHAN; HAN LIZHONG; ZHAO XIAOYU; YE MAO
Applicant: UNIV TSINGHUA; BEIJING INOUYE QINGHUA FREEZE T
Classification:
- International: C09K5/04; C09K5/00; (IPC1-7): C09K5/04
- European: C09K5/04B4B
Application number: AU19960072769D 19961018
Priority number(s): CN19951017039 19951020; CN19961006541 19960619; WO1996CN00093 19961018

Also published as:
 WO9715637 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for AU7276996

Abstract of corresponding document: **WO9715637**

A refrigerant comprising component A and component B, in which component A with non-inflammability or incombustibility is 10-95 wt.%, and one or more compounds selected from the group consisting of iodotrifluoromethane, pentafluoroethane, 1,1,1,2-tetrafluoroethane and chlorodifluoromethane; component B with flammability is 5-90 wt.%, and one or more compounds selected from the group consisting of methane, ethane, propane, cyclopropane, butane, isobutane, difluoromethane, 1,1-difluoroethane, 1,1,1-trifluoroethane, dimethyl ether, fluoroethane, propene and ethyl ether. While component A is only 1,1,1,2-tetrafluoroethane, component B is not difluoromethane alone; while component A is only pentafluoroethane, component B is not difluoromethane alone; while component A is the mixture of pentafluoroethane and 1,1,1,2-tetrafluoroethane, component B is not difluoromethane alone. Optionally, component A contains 1,1,1,2,3,3-heptafluoropropane and/or 1,1,2,2-tetrafluoroethane. The advantage of this refrigerant is better than the replacements of CFC-12 and HCFC-22 in environment effect, heat working parameter, heat working property, etc. This invention also provides methods of the refrigerant in cooling, heating and temperature controlling.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PCT

世界知识产权组织
国际局

按照专利合作条约(PCT)所公布的国际申请

(51) 国际专利分类号 ⁶ :	C09K 5/04	(11) 国际公布号:	WO97/15637
	A1	(43) 国际公布日:	1997年5月1日 (01.05.97)
(21) 国际申请号:		PCT/CN96/00093	
(22) 国际申请日:		1996年10月18日 (18.10.96)	
(30) 优先权:		95117039.2 1995年10月20日 (20.10.95) CN 96106541.9 1996年6月19日 (19.06.96) CN	(44) 代理人: 永新专利商标代理事务所北京办事处 (NTD PATENT & TRADEMARK AGENCY LTD., BEIJING OFFICE); 中国北京市德外北三环中路6号10层, 邮政编码:100011, Beijing (CN).
(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园, 邮政编码:100084, Beijing (CN)。北京井上清华制冷技术有限公司 (BEIJING INOUE QINGHUA FREEZE TECHNOLOGY CO. LTD) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村南路4号华中大厦304室, 邮政编码:100080, Beijing (CN)。		(81) 指定国: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SE, SG, TR, UA, US, 欧亚专利 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
(72) 发明人;及		本国际公布: 包括国际检索报告。	
(75) 发明人/申请人(仅对美国): 朱明善 (ZHU, Mingshan) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华大学西南10楼1-302号, 邮政编码:100084, Beijing (CN)。韩礼钟 (HAN, Lizhong) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华大学东11楼4-502号, 邮政编码:100084, Beijing (CN)。赵晓宇 (ZHAO, Xiaoyu) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华大学新斋834			
(54) Title: REFRIGERANT			
(54) 发明名称: 制冷剂			
(57) Abstract			
<p>A refrigerant comprising component A and component B, in which component A with non-inflammability or incombustibility is 10-95 wt%, and one or more compounds selected from the group consisting of iodotrifluoromethane, pentafluoroethane, 1,1,1,2-tetrafluoroethane and chlorodifluoromethane; component B with flammability is 5-90 wt%, and one or more compounds selected from the group consisting of methane, ethane, propane, cyclopropane, butane, isobutane, difluoromethane, 1,1-difluoroethane, 1,1,1-trifluoroethane, dimethyl ether, fluoroethane, propene and ethyl ether. While component A is only 1,1,1,2-tetrafluoroethane, component B is not difluoromethane alone; while component A is only pentafluoroethane, component B is not difluoromethane alone; while component A is the mixture of pentafluoroethane and 1,1,1,2-tetrafluoroethane, component B is not difluoromethane alone. Optionally, component A contains 1,1,1,2,3,3-heptafluoropropane and/or 1,1,2,2-tetrafluoroethane. The advantage of this refrigerant is better than the replacements of CFC-12 and HCFC-22 in environment effect, heat working parameter, heat working property, etc. This invention also provides methods of the refrigerant in cooling, heating and temperature controlling.</p>			

(57) 摘要

一种制冷剂，包含选自下列组中的一种或多种具灭火性或不可燃性的化合物的组分A:三氟碘甲烷，五氟乙烷，1,1,2-四氟乙烷和一氯二氟甲烷，其含量为10-95 wt%;和选自下列组中的一种或多种具可燃性的化合物的组分B:甲烷，乙烷，丙烷，环丙烷，丁烷，异丁烷，二氟甲烷，1,1-二氟乙烷，1,1,1-三氟乙烷，二甲醚，一氟乙烷，丙烯，乙烷醚，其含量为5-90 wt%;且，当组分A仅为1,1,2-四氟乙烷时，组分B不单独是二氟甲烷;当组分A仅为五氟乙烷时，组分B不单独是二氟甲烷;当组分A为五氟乙烷和1,1,2-四氟乙烷时，组分B不单独是二氟甲烷。组分A中还可含有1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷，和/或1,1,2,2-四氟乙烷。本发明的制冷剂在环境性能、热工参数和热工性能等方面均优于现有的CFC-12和HCFC-22替代物。还提供了该制冷剂的冷却、供热和温控方法。

以下内容仅供参考

在按照PCT所公布的国际申请小册子首页上所采用的PCT成员国国家代码如下：

AL 阿尔巴尼亚	CM 喀麦隆	IS 冰岛	MG 马达加斯加	SI 斯洛文尼亞
AM 亚美尼亚	CN 中国	IT 意大利	MK 前南斯拉夫马其顿共和国	SK 斯洛伐克
AT 奥地利	CU 古巴	JP 日本	ML 马里	SN 塞内加尔
AU 澳大利亚	CZ 捷克共和国	KE 肯尼亚	MN 蒙古	SZ 斯威士兰
AZ 阿塞拜疆	DE 德国	KG 吉尔吉斯斯坦	MR 毛里塔尼亚	TD 乍得
BA 波斯尼亚 - 黑塞哥维那	DK 丹麦	KP 朝鲜民主主义人民共和国	MW 马拉维	TG 多哥
BB 巴巴多斯	EE 爱沙尼亚	KR 韩国	MX 墨西哥	TJ 塔吉克斯坦
BE 比利时	ES 西班牙	KZ 哈萨克斯坦	NE 尼日尔	TM 土库曼斯坦
BF 布基纳法索	FI 芬兰	LC 圣卢西亚	NL 荷兰	TR 土耳其
BG 保加利亚	FR 法国	LI 列支敦士登	NO 挪威	TT 特立尼达和多巴哥
BJ 贝宁	GA 加蓬	LK 斯里兰卡	NZ 新西兰	UA 乌克兰
BR 巴西	GB 英国	LR 利比里亚	PL 波兰	UG 乌干达
BY 白俄罗斯	GE 格鲁吉亚	LS 莱索托	PT 葡萄牙	US 美国
CA 加拿大	GH 加纳	LT 立陶宛	RO 罗马尼亚	UZ 乌兹别克斯坦
CF 中非共和国	GN 几内亚	LU 卢森堡	RU 俄罗斯联邦	VN 越南
CG 刚果	GR 希腊	LV 拉脱维亚	SD 苏丹	YU 南斯拉夫
CH 瑞士	HU 匈牙利	MC 摩纳哥	SE 瑞典	
CI 科特迪瓦	IE 爱尔兰	MD 莫尔多瓦	SG 新加坡	
	IL 以色列			

WO 97/15637

PCT/CN96/00093

制 冷 剂

发明领域

本发明涉及制冷剂及其在制冷、空调、热泵和温控器等设备中的使用方法。

背景技术

现有技术中，作为冰箱、冰柜、汽车空调、空调、热泵和温控器等装置的制冷剂，长期以来大都使用 CFC-12 和 HCFC-22。由于它具有低毒性、不可燃、无腐蚀、与其他材料相兼容等特点，多年来被广泛用于上述制冷、空调、热泵等系统及其他一些领域。但从 1974 年发现氟氯烃 (CFC) 与氢代氟氯烃 (HCFC) 类物质对大气臭氧层有严重破坏作用以来，引起了国际上日益广泛的重视，并决定逐步限制 CFCs 和 HCFCs 的生产和使用。

目前，作为替代 CFC-12 的主要制冷剂为 1, 1, 2-四氟乙烷 (HFC-134a)，其优点是不破坏臭氧层，热工性能与 CFC-12 相近，其应用技术也日趋成熟，但在推广使用 HFC-134a 时，却带来了一系列与 CFC-12 不同的要求。例如对制冷系统中的一些主要设备、冷冻油及工艺等方面都提出了一系列新的要求，因而在实际使用中有诸多不便之处；另外，其温室效应 GWP 值还较高。所以尚不理想。近年来，德国使用某些碳氢化合物如异丁烷代替 CFC-12，其优点是热工性能好，但其可燃、易爆性始终成为推广应用的主要障碍。对其进行防爆处理的耗资较大，而且有光雾反应。

作为替代 HCFC-22，现有下列几种主要方法：(1) 美国联合信号公司的 R410A (HFC-32/HFC-125，重量百分数 50/50) 共沸混合物，但其冷凝压力提高了 60%，单位容积制冷量增大 40%，故需重新设计压缩机和制冷空调系统；(2) 杜邦和 I.C.I 公司的 R407C (HFC-32/HFC-134a，重量百分数 23/25/52)，其 COP 有可能要降低 10% 左右，系统需重新优化，温室效应也较大；(3) 日本大金株式会社的 HFC-32/HFC-134a (重量百分数 30/70) 混合物，但具可燃性；(4) 美国大湖化学公司 HFC-227ea/HFC-32 的混合物 (重量百分数 30/70) (CN1083508A)，但其温室效应大。

本发明旨在克服现有技术的不足，开发可替代 CFC-12 和 HCFC-22 的制冷剂。

发明内容

本发明的上述目的是通过提供下述制冷剂混合物来实现的。

本发明提供一种制冷剂，该制冷剂包含下列组分：

组分 A 为选自下列组中的一种或多种具灭火性或不可燃性的化合物：三氟碘甲烷 (CF₃I, FC-1311)，五氟乙烷 (CHF₂CF₃, HFC-125)，1, 1, 2-四氟乙烷 (CH₂FCF₃, HFC-134a) 和一氯二氟代甲烷 (CHClF₂, HCFC-22)，其含量为制冷剂总重量的 10-95%；优选为 40-95%；

组分 B 为选自下列组中的一种或多种具可燃性的化合物：甲烷 (HC50)，乙烷 (HC170)，

WO 97/15637

PCT/CN96/00093

丙烷(HC290), 环丙烷(C270), 丁烷(HC600), 异丁烷(HC600a), 二氟甲烷(CH₂F₂, HFC-32), 1, 1-二氟乙烷(CHF₂-CH₃, HFC-152a), 1, 1, 1-三氟乙烷(CF₃CH₃, HFC-143a), 二甲醚(CH₃OCH₃, E170), 一氟乙烷(CH₃CH₂F, HFC-161)和丙烯(CH₃CH=CH₂, R1270), 其含量为制冷剂总重量的5-90%;

其前题条件是,

当组分A仅为1, 1, 2-四氟乙烷(CH₂FCF₃, HFC-134a)时, 组分B不单独是二氟甲烷(CH₂F₂, HFC-32);

当组分A仅为五氟乙烷(CHF₂CF₃, HFC-125)时, 组分B不单独是二氟甲烷(CH₂F₂, HFC-32); 且,

当组分A为五氟乙烷(CHF₂CF₃, HFC-125)和1, 1, 2-四氟乙烷(CH₂FCF₃, HFC-134a)的组合时, 组分B不单独是二氟甲烷(CH₂F₂, HFC-32)。

本发明所提供的制冷剂是可以按常规方法进行制备的, 如将上述各组分按其相应的配比在液相状态下进行物理混合即可。

在一个实施方案中, 本发明制冷剂的组分A中还可含有1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-七氟丙烷(CF₃CHFCF₃, HFC-227ea)和/或1, 1, 2, 2-四氟乙烷(CHF₂CHF₂, HCFC-134)。

借助计算机的模型已知, 这些化合物对平流层的臭氧没有影响或影响很小, 即它们的臭氧破坏潜能(ODP)为零或小于0.03。本发明还提供了利用上述混合物产生制冷、供热和温控的方法。

因此, 本发明的一个方面是提供新型的、环境上可接受的制冷剂, 该制冷剂可应用于制冷、供热和温控的应用中。

本发明的另一个特点是组分A的化合物具有灭火性或不可燃性, 其与组分B的可燃性化合物结合, 便产生了具有所需的制冷、供热和温控性能的不燃的制冷剂混合物。因此, 本发明的另一方面是提供了一种不燃的制冷剂。

本发明的第三个特点是上述制冷剂能提供与CFC-12或HCFC-22相当或更好的能量效率(COP), 并且有基本相同的容积制冷量, 而且在制冷、供热等应用中具有与CFC-12或HCFC-22相当的热工参数, 如冷凝压力、蒸发压力、压缩机排气温度等。因此, 本发明的第三方面是提供有效、而且不需对现有设备作重大改动、并可直接进行充灌的制冷剂。

在一个实施方案中, 具有本发明上述特殊优点的制冷剂的组分A为三氟碘甲烷(FC-1311), 组分B为丙烷(HC290), 其含量分别为制冷剂重量的80-95%和5-60%, 优选为80-85%和15-20%;

在另一个实施方案中, 具有本发明上述特殊优点的制冷剂中的组分A为三氟碘甲烷(FC-1311), 组分B为丙烷(HC290)和1, 1-二氟乙烷(HFC-152a), 其含量分别为制冷剂重量

WO 97/15637

PCT/CN96/00093

的 60–90%， 3–10% 和 5–30%， 优选为 60–75%， 3–5% 和 20–35%；

在另一个实施方案中，具有本发明上述特殊优点的制冷剂中的组分 A 为三氟碘甲烷 (FC-1311) 和 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3–七氟丙烷 (HFC-227ea)，组分 B 为丙烷 (HC290)，其含量分别为制冷剂重量的 55–85%， 5–25% 和 5–20%，优选为 65–80%， 5–25% 和 10–18%；

在另一个实施方案中，具有本发明上述特殊优点的制冷剂中的组分 A 为三氟碘甲烷 (FC-1311) 和 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3–七氟丙烷 (HFC-227ea)，所述的组分 B 为 1, 1–二氟乙烷 (HFC-152a)，其含量分别为制冷剂重量的 40–80%， 3–30% 和 7–50%，优选为 40–60%， 5–15% 和 30–50%；

在另一个实施方案中，具有本发明上述特殊优点的制冷剂中的组分 A 为一氯二氟代甲烷 (HCFC-22)，所述的组分 B 为 1, 1–二氟乙烷 (HFC-152a)，其含量分别为制冷剂重量的 40–60% 和 40–60%；

在另一个实施方案中，具有本发明上述特殊优点的制冷剂中的组分 A 为一氯二氟代甲烷 (HCFC-22) 和 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3–七氟丙烷 (HFC-227ea) 或三氟碘甲烷 (FC-1311)，所述的组分 B 为 1, 1–二氟乙烷 (HFC-152a)，其含量分别为制冷剂重量的 15–50%， 2–30% 和 30–65%；

在再一个实施方案中，具有本发明上述特殊优点的制冷剂中的组分 A 为一氯二氟代甲烷 (HCFC-22) 和 1, 1, 1, 2–四氟乙烷 (HFC-134a)，所述的组分 B 为 1, 1–二氟乙烷 (HFC-152a)，其含量分别为制冷剂重量的 5–35%， 10–60% 和 30–65%。

上述制冷剂混合物可以很容易地用于代替冰箱、冰柜和汽车空调系统中的 CFC-12。

在再一个实施方案中，具有本发明上述特殊优点的制冷剂中的组分 A 为五氟乙烷 (HFC-125)，所述的组分 B 为一氟乙烷 (HFC-161)，其含量分别为制冷剂重量的 10–95%， 5–90%，优选为 40–60%， 60–40%；

在另一个实施方案中，具有本发明上述特殊优点的制冷剂中的组分 A 为三氟碘甲烷 (FC-1311) 和 1, 1, 2–四氟乙烷 (HFC-134a)，所述的组分 B 为三氟甲烷 (HFC-32)，其含量分别为制冷剂重量的 5–40%， 15–60% 和 10–50%，优选为 10–35%， 35–60% 和 15–35%；

在另一个实施方案中，具有本发明上述特殊优点的制冷剂中的组分 A 为三氟碘甲烷 (FC-1311)，所述的组分 B 为二氟甲烷 (HFC-32) 和 1, 1–二氟乙烷 (HFC-152a)，其含量分别为 10–80%， 10–50% 和 10–40%，优选为 40–65%， 20–40% 和 5–25%；

在另一个实施方案中，具有本发明上述特殊优点的制冷剂中的组分 A 为五氟乙烷 (HFC-125)，所述的组分 B 为环丙烷 (C270) 和一氟乙烷 (HFC-161)，其含量分别为制冷剂重量的 10–70%， 5–20% 和 20–50%，优选为 40–60%， 10–20% 和 25–45%；

在另一个实施方案中，具有本发明上述特殊优点的制冷剂中的组分 A 为三氟碘甲烷 (FC-1311) 和五氟乙烷 (HFC-125)，所述的组分 B 为一氟乙烷 (HFC-161)，其含量分别为制冷剂重量的 5–50%， 20–60% 和 20–60%，优选为 5–15%， 30–50% 和 40–55%。

WO 97/15637

PCT/CN96/00093

上述制冷剂混合物可以很容易地用于代替空调系统中的 HCFC-22。

应该理解，本发明的制冷剂混合物中还可以包含另外的、非干扰性的组分，例如润滑油等，以便生成新的混合制冷剂。任何这样的混合物都包含在本发明的范围内。

本发明的制冷剂混合物在制冷和/或供热应用中都有用。在本发明的一个实施方案中，即蒸气压缩制冷或供热的实施方案中，可以使用本发明的制冷剂混合物，如果需要的话，可以在有适当润滑油的情况下使用。在本发明的另一个实施方案中，即在温控器的实施方案中可以使用本发明的制冷剂混合物。

通过下列实施例可以更完全地说明不发明，而下列实施例应当理解为包含在本发明内，但只是举例性的，而不是对本发明的限制。

本发明的最佳实施方式

实施例 1-4

实施例 1

将重量百分比分别为 80% 的 FC-1311 和 20% 的 HC290 在液相进行物理混合，得制冷剂 1。

实施例 2

将重量百分比分别为 70% 的 FC-1311、10% 的 HC290 和 20% 的 HFC-152a 在液相下混合，得制冷剂 2。

实施例 3

将重量百分比分别为 70% 的 FC-1311、20% 的 HC290 和 10% 的 HFC-227ea 在液相下混合，得制冷剂 3。

实施例 4

将重量百分比分别为 50% 的 FC-1311、40% 的 HFC-152a 和 10% 的 HFC-227ea 在液相下混合，得制冷剂 4。

在冰箱的设计工况下，计算得出上述实施例制备的制冷剂的热工性能，并列于表 1 中。

WO 97/15637

PCT/CN96/00093

表 1

制冷剂	制冷剂 1	制冷剂 2	制冷剂 3	制冷剂 4
蒸发压力 (MPa)	0.14	0.13	0.13	0.11
冷凝压力 (MPa)	1.42	1.43	1.41	1.34
压比	10.5	11.0	10.6	12.0
排气温度 (°C)	141.3	146.8	136.1	147.0
COP*	1.01	1.01	1.00	1.02
冷量*	1.05	1.12	0.94	1.21
容积制冷量*	1.05	1.04	1.01	0.93
ODP	0	0	0	0
GWP	<10	<50	<350	<400

*: 均为与 CFC-12 的相应比值, 下同.

将本发明的制冷剂混合物与现有技术中的 CFC-12, HFC-134a 和异丁烷进行比较, 本发明的优点将更为明了(以本发明中的一种为例).

a. 环境性能

本发明的制冷剂混合物的臭氧破坏潜能 (ODP) 为零, 其温室效应系数 (GWP) < 50, 无光雾反应 (VOC). 由此可见, 本发明的制冷剂混合物完全符合保护臭氧层、不影响温室效应、无光雾反应的环保要求. 本发明的制冷剂混合物与 CFC-12 及其替代物 HFC-134a 和异丁烷的比较结果如表 2 所示.

表 2

制冷剂	CFC-12	HFC-134a	异丁烷	制冷剂 2
ODP	1.0	0	0	0
GWP (100 年)	8500	1300	0	<50
VOC	0.1	0.6	200	无

b. 热工参数

在冰箱的设计工况下, 本发明的制冷剂混合物在蒸发器、冷凝器内的制冷剂的压力值、压缩机的压比以及排气温度与 CFC-12 十分相近, 而且除排气温度略高外, 其他均优于目前 CFC-12 的替代物 HFC-134a 和异丁烷, 例如, 异丁烷的蒸发压力小于 1 个大气压, 处于真空运行, 易漏入空气; HFC-134a 与异丁烷的压比均高于本发明的制冷剂混合物, 因此, 使用本发明的制冷剂混合物时, 压缩机的容积效率比它们高. 比较结果如表 3 所示.

WO 97/15637

PCT/CN96/00093

表 3

制冷剂	CFC-12	HFC-134a	异丁烷 600a	制冷剂 2
蒸发压力 (MPa)	0.129	0.115	0.039	0.12
冷凝压力 (MPa)	1.352	0.147	0.556	1.35
压比	10.46	12.85	14.1	11.6
排气温度 (°C)	145.7	134.9	118.8	151.5

c. 热工性能

本发明的制冷剂混合物的热工性能 (COP 与制冷量) 优于 CFC-12，参见表 4。容积制冷量约等于 CFC-12。这表明本发明的制冷剂可以直接使用原 CFC-12 的压缩机而不需改动，而异丁烷的容积制冷量很小，原压缩机必须改造。

表 4

制冷剂	CFC-12	HFC-134a	异丁烷	制冷剂 2
COP	1.0	0.98	1.04	1.02
冷量	1.0	1.25	2.43	1.16
容积制冷量	1.0	0.93	0.35	0.97

通过以上实施例就可以发现，本发明所提供的制冷剂混合物不仅热工性能良好，且不破坏臭氧层，不产生温室效应，无光雾反应，且无毒，符合环保要求。

经计算本发明的制冷剂 2 的滑移温度小于 1°C，故该制冷剂是一种不可燃的亚沸混合物，可适用于原冷冻油并直接灌注，其压缩机与系统中的主要部件不需改动，生产线不需改造。在性能上优于现有的其他替代物，完全可作为长期性替代 CFC-12 的制冷剂。

冰箱热工性能试验表明，本发明制冷剂 2 的降温速度、启动性能、冷冻室与储藏室温度等热工性能完全符合中国国家标准 GB8059.1-87，且比原 CFC-12 节能；制冷剂充灌量减少 20% 左右。

实施例 5-10实施例 5

用重量百分比 50% 的 HFC-125 和 50% 的 HFC-161 在液相下混合，得制冷剂 5，用于空调热泵系统，替代 HCFC-22。

实施例 6

用重量百分比 5% 的 FC-1311、45% 的 HFC-125 和 50% 的 HFC-161 在液相下混合，得制冷剂 6，用于空调热泵系统，替代 HCFC-22。

实施例 7

用重量百分比 50% 的 HFC-125、15% 的 C270 和 35% 的 HFC-161 在液相下混合，得制冷剂 7，用于空调热泵系统，替代 HCFC-22。

WO 97/15637

PCT/CN96/00093

实施例 8

用重量百分比 50% 的 HFC-125、30% 的 R1270 和 20% 的 C270 在液相下混合，得制冷剂 8，用于空调热泵系统，替代 HCFC-22。

实施例 9

用重量百分比 45% 的 HFC-125、5% 的 E170 和 50% 的 HFC-161 在液相下混合，得制冷剂 9，用于空调热泵系统，替代 HCFC-22。

实施例 10

用重量百分比 50% 的 HFC-125、5% 的 HFC-152a 和 45% 的 HFC-161 在液相下混合，得制冷剂 10，用于空调热泵系统，替代 HCFC-22。

在空调热泵系统的设计工况下，计算得到上述实施例 5-10 制备的制冷剂的热工性能，并列于表 5 中。

表 5

制冷剂	制冷剂 5	制冷剂 6	制冷剂 7	制冷剂 8	制冷剂 9	制冷剂 10	HCFC-22
蒸发压力 (MPa)	6.75	6.53	6.82	7.06	6.41	6.66	6.24
冷凝压力 (MPa)	23.2	22.6	22.9	23.0	22.2	23.0	21.7
压比	3.44	3.46	3.36	3.26	3.46	3.45	3.48
排气温度 (°C)	83	83.6	82.4	80	83.7	82.6	97.2
COP*	0.95	0.95	0.96	0.95	0.96	0.95	1.0
冷量*	1.12	1.13	1.15	1.16	1.21	1.1	1.0
容积制冷量	0.98	0.96	0.98	0.97	0.95	0.97	1.0
ODP	0	0	0	0	0	0	0
GWP	1600	/	/	/	/	1600	1700

注：*均为与 HCFC-22 的相应比值，下同。

本发明与现有技术相比，具有以下优点和有益效果（以本发明的实施例 5 制备的制冷剂 5 为例）：

a. 环境性能

本制冷剂的臭氧破坏潜能 (ODP) 为零，其温室效应系数 (GWP) 数为 1600。由此可见，本发明的制冷剂完全符合保护臭氧层的要求，温室效应与 HCFC-22 相当。表 6 给出了与 HCFC-22 及其他替代物的比较。

表 6

制冷剂	HCFC-22	R410A	R407C	HFC-32/HFC-134a	制冷剂 5
ODP	0.05	0	0	0	0
GWP	1700	1900	1600	1100	约 1600

WO 97/15637

PCT/CN96/00093

b. 热工参数

在空调热泵系统的设计工况下，由实施例 5 制备的制冷剂 5 的蒸发器、冷凝器内的制冷剂的压力值、压缩机压比以及排气温度与 HCFC-22 十分相近，而且排气温度最低，温度滑移比 R407C 与 HFC-32/HFC-134a 的要小。比较结果列于表 7 中。

表 7

制冷剂	HCFC-22	R410A	R407C	HFC-32/HFC-134a	制冷剂 5
蒸发压力 (MPa)	6.24	10.4	6.78	6.3	6.75
冷凝压力 (MPa)	21.7	34.8	25.0	23.6	23.2
压比	3.48	3.35	3.7	3.75	3.44
排气温度 (°C)	97.2	95.1	86.7	91.2	83
温度滑移 (°C)	蒸发器 /	0.08	4.68	5.77	1.59
	冷凝器 /	0.04	4.70	5.59	1.52

c. 热工性能

由实施例 5 制备的制冷剂 5 的热工性能与 HCFC-22 基本相当，而且在各种替代物中，本发明的制冷剂 5 的 COP 最高，冷量最大，意味着充灌量最小，参见表 8。这表明制冷剂 5 可以直接充灌。

表 8

制冷剂	HCFC-22	R410A	R407C	HFC-32/HFC-134a	制冷剂 5
COP	1.0	0.87	0.91	0.94	0.95
冷量	1.0	0.94	0.91	1.06	1.12
容积制冷量	1.0	1.38	1.0	0.98	0.98

实施例 11-12实施例 11

用重量百分比 30% 的 FC-1311、25% 的 HFC-32 和 45% 的 HFC-134a 在液相下混合，得制冷剂 11，用于空调热泵系统，替代 HCFC-22。

实施例 12

用重量百分比 55% 的 FC-1311、30% 的 HFC-32 和 15% 的 HFC-134a 在液相下混合，得制冷剂 12，用于空调热泵系统，替代 HCFC-22。

在空调热泵系统的设计工况下，计算得到上述由实施例 11 和 12 制备的制冷剂 11 和 12 的环境性能、热工参数和热工性能，并将其与 HCFC-22 及其他替代物的比较列于表 9-11 中。

WO 97/15637

PCT/CN96/00093

表 9. 环境性能的比较

制冷剂	HCFC-22	R410A	R407C	HFC-32/HFC-134a	制冷剂 11	制冷剂 12
ODP	0.05	0	0	0	0	0
GWP	1700	1900	1600	1100	约 700	约 200

表 9 说明本发明的制冷剂 11 和 12 不仅 ODP 为零，而且 GWP 比其他三种替代物均小。

表 10. 热工参数的比较

制冷剂	HCFC-22	R410A	R407C	HFC-32/HFC-134a	制冷剂 11	制冷剂 12
蒸发压力 (MPa)	6.24	10.4	6.78	6.3	6.2	6.1
冷凝压力 (MPa)	21.7	34.8	25.0	23.6	22.9	22.3
压比	3.48	3.35	3.7	3.75	3.69	3.68
排气温度 (°C)	97.2	95.1	86.7	91.2	91.6	101.0
滑移温度 (°C)	蒸发器 /	0.08	4.68	5.77	5.5	7.57
	冷凝器 /	0.04	4.70	5.59	4.95	6.32

表 10 的结果表明本发明的制冷剂 11 和 12 的热工参数与 HCFC-22 相近。

表 11. 热工性能的比较

制冷剂	HCFC-22	R410A	R407C	HFC-32/HFC-134a	制冷剂 11	制冷剂 12
COP	1.0	0.87	0.91	0.94	0.96	0.97
冷量	1.0	0.94	0.91	1.06	0.91	0.96
容积制冷量	1.0	1.38	1.0	0.98	0.98	1.0

表 11 表明，本发明的制冷剂 11 和 12 不仅与 HCFC-22 的热工性能相近，而且均优于其他三种替代物。

实施例 13-16

实施例 13

用重量百分比 52% 的 HCFC-22 和 48% 的 HFC-152a 在液相下混合，得到制冷剂 13，用于冰箱、冰柜等系统，作为过渡性替代 CFC-12。

实施例 14

用重量百分比 20% 的 HCFC-22、20% 的 HFC-227ea 和 60% 的 HFC-152a 在液相下混合，得到制冷剂 14，用于冰箱、冰柜等系统，作为过渡性替代 CFC-12。

实施例 15

用重量百分比 41% 的 HCFC-22、5% 的 FC-1311 和 54% 的 HFC-152a 在液相下混合，得到制冷剂 15，用于冰箱、冰柜等系统，作为过渡性替代 CFC-12。

实施例 16

用重量百分比 5% 的 HCFC-22、50% 的 HFC-134a 和 45% 的 HFC-152a 在液相下混合，得

WO 97/15637

PCT/CN96/00093

到制冷剂 16，用于冰箱、冰柜等系统，作为过渡性替代 CFC-12。

在冰箱系统的设计工况下，计算得到上述由实施例 13，14，15 制备的制冷剂 13，14 和 15 的环境性能、热工参数和热工性能，并将其与 HCFC-12 的比较列于表 12 中。

表 12

制冷剂	CFC-12	制冷剂 13	制冷剂 14	制冷剂 15
DOP	1.0	<0.03	<0.03	<0.03
GWP	8500	<850	<1200	<850
蒸发压力 (MPa)	0.129	0.131	0.114	0.124
冷凝压力 (MPa)	1.352	1.55	1.39	1.49
压比	10.46	11.8	12.2	12.0
排气温度 (°C)	145.7	166.1	149.4	163.9
COP	1.0	1.01	1.01	1.02
冷量	1.0	1.78	1.66	1.78
容积制冷量	1.0	1.12	0.96	1.07

冰箱热工性能试验表明，本发明制冷剂 13 的降温速度、启动性能、冷冻室与储藏室温度等热工性能完全符合中国国家标准 GB8059.1-87，且比原 CFC-12 节能；制冷剂充灌量减少 10% 左右。

由上述对本发明所作的详细说明和参考本发明的实施例，显然可对本发明进行改进和变化，但这些改变和变化均不能偏离所附的权利要求所规定的本发明的范围。

工业实用性

本发明提供的制冷剂混合物可长期性或过渡性地替代现有的 CFC-12 和 HCFC-22 制冷剂，用于制冷、空调、热泵等设备的制造中。

WO 97/15637

PCT/CN96/00093

权利要求

1、一种制冷剂，其特征在于该制冷剂包含下列组分：

组分 A 为选自下列组中的一种或多种具灭火性或不可燃性的化合物：三氟碘甲烷，五氟乙烷，1,1,2-四氟乙烷和一氯二氟代甲烷其含量为制冷剂总重量的 10-95%；

组分 B 为选自下列组中的一种或多种具可燃性的化合物：甲烷，乙烷，丙烷，环丙烷，丁烷，异丁烷，二氟甲烷，1,1-二氟乙烷，1,1,1-三氟乙烷，二甲醛，一氟乙烷，丙烯，其含量为制冷剂总重量的 5-90%；

其前题条件是，

当组分 A 仅为 1,1,2-四氟乙烷时，组分 B 不单独是二氟甲烷；

当组分 A 仅为五氟乙烷时，组分 B 不单独是二氟甲烷；且，

当组分 A 为五氟乙烷和 1,1,2-四氟乙烷的组合时，组分 B 不单独是二氟甲烷。

2、如权利要求 1 的制冷剂，其特征在于，在组分 A 中还可含有 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷和/或 1,1,2,2-四氟乙烷。

3、如权利要求 1 或 2 的制冷剂，其特征在于：组分 A 的含量为制冷剂总重量的 40-95%。

4、如权利要求 1 的制冷剂，其特征在于：

所述的组分 A 为三氟碘甲烷，组分 B 为丙烷，其含量分别为制冷剂重量的 80-95% 和 5-20%。

5、如权利要求 4 的制冷剂，其特征在于：

所述的三氟碘甲烷和丙烷的含量分别为制冷剂重量的 80-85% 和 15-20%。

6、如权利要求 1 的制冷剂，其特征在于：

所述的组分 A 为三氟碘甲烷，所述的组分 B 为丙烷和 1,1-二氟乙烷，其含量分别为制冷剂重量的 60-90%，3-10% 和 5-30%。

7、如权利要求 6 的制冷剂，其特征在于：

所述的三氟碘甲烷，丙烷和 1,1-二氟乙烷的含量分别为制冷剂重量的 60-75%，3-5% 和 20-35%。

8、如权利要求 2 的制冷剂，其特征在于：

所述的组分 A 为三氟碘甲烷和 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷，所述的组分 B 为丙烷，其含量分别为制冷剂重量的 55-85%，5-25% 和 5-20%。

9、如权利要求 8 的制冷剂，其特征在于：

WO 97/15637

PCT/CN96/00093

所述的三氟碘甲烷、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷和丙烷的含量分别为制冷剂重量的65-80%，5-25%和10-18%。

10、如权利要求2的制冷剂，其特征在于：

所述的组分A为三氟碘甲烷和1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷，所述的组分B为1,1-二氟乙烷，其含量分别为制冷剂重量的40-80%，3-30%和7-50%。

11、如权利要求10的制冷剂，其特征在于：

所述的三氟碘甲烷、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷和1,1-二氟乙烷的含量分别为制冷剂重量的40-60%，5-15%和30-50%。

12、如权利要求1的制冷剂，其特征在于：

所述的组分A为五氟乙烷，所述的组分B为一氟乙烷，其含量分别为制冷剂重量的10-95%，5-90%。

13、如权利要求12的制冷剂，其特征在于：

所述的五氟乙烷和一氟乙烷的含量分别为制冷剂重量的40-60%，60-40%。

14、如权利要求1的制冷剂，其特征在于：

所述的组分A为三氟碘甲烷和1,1,2-四氟乙烷，所述的组分B为三氟甲烷，其含量分别为制冷剂重量的5-40%，15-60%和10-50%。

15、如权利要求14的制冷剂，其特征在于：

所述的三氟碘甲烷、1,1,2-四氟乙烷和三氟甲烷的含量分别为制冷剂重量的10-35%，35-60%和15-35%。

16、如权利要求1的制冷剂，其特征在于：

所述的组分A为三氟碘甲烷，所述的组分B为二氟甲烷和1,1-二氟乙烷，其含量分别为10-80%，10-50%和10-40%。

17、如权利要求16的制冷剂，其特征在于：

所述的三氟碘甲烷、二氟甲烷和1,1-二氟乙烷的含量分别为40-65%，20-40%和5-25%。

18、如权利要求1的制冷剂，其特征在于：

所述的组分A为五氟乙烷，所述的组分B为环丙烷和一氟乙烷，其含量分别为制冷剂重量的10-70%，5-20%和20-50%。

19、如权利要求18的制冷剂，其特征在于：

所述的五氟乙烷、环丙烷和一氟乙烷的含量分别为制冷剂重量的40-60%，10-20%和25-45%。

20、如权利要求1的制冷剂，其特征在于：

所述的组分A为三氟碘甲烷和五氟乙烷，所述的组分B为一氟乙烷，其含量分别为制

WO 97/15637

PCT/CN96/00093

冷剂重量的 5-50%， 20-60% 和 20-60%。

21、如权利要求 20 的制冷剂，其特征在于：

所述的三氟碘甲烷、五氟乙烷和一氟乙烷的含量分别为制冷剂重量的 5-15%， 30-50% 和 40-55%。

22、如权利要求 1 的制冷剂，其特征在于：

所述的组分 A 为一氯二氟代甲烷，所述的组分 B 为 1,1-二氟乙烷，其含量分别为制冷剂重量的 40-60% 和 40-60%；

23、如权利要求 2 的制冷剂，其特征在于：

所述的组分 A 为一氯二氟代甲烷和 1,1,1,2,3,3-七氟丙烷或三氟碘甲烷，所述的组分 B 为 1,1-二氟乙烷，其含量分别为制冷剂重量的 15-50%， 2-30% 和 30-65%；

24、如权利要求 1 的制冷剂，其特征在于：

所述的组分 A 为一氯二氟代甲烷和 1,1,1,2-四氟乙烷，所述的组分 B 为 1,1-二氟乙烷，其含量分别为制冷剂重量的 5-35%， 10-60% 和 30-65%。

25、一种产生冷却作用的方法，它包括对如权利要求 1-24 之一的制冷剂进行蒸气压缩制冷。

26、一种产生供热作用的方法，它包括对如权利要求 1-24 之一的制冷剂进行蒸气压缩供热。

27、一种用于控温作用的方法，它包括对如权利要求 1-24 之一的制冷剂吸热或放热后利用饱和压力温度对应关系进行控温。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN 96/00093
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.cl.6 C09K 5/04 According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched(classification system followed by classification symbols) Int.cl.6 C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the field searched		
Electronic data base consulted during the international search(name of data base and, where practicable, search terms used) WPI(Derwent),CNPAT(CN),STN(CAPLUS)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant claim No.
X	CN,A, 1083508 (Great Lakes Chemical Corporation) 09 March 1994(09.03.94)	1,2
X	CN,A,1082089 (E.I. Du Pont De Nemours Company) 16 February 1994(16.02.94)	1,2
X,Y	CN,A,1070670(Daikin Industries,Limited) 07 April 1993(07.04.93)	1,2
X	CN,A,1069049(E.I. Du Pont De Nemours Company) 17 February 1993(17.02.93)	1
X	CN,A,1063300(E.I. Du Pont De Nemours Company) 05 August 1992(05.08.92)	1,2
X	CN,A,1061791(Daikin Industries,Limited) 10 June 1992(10.06.92)	1,2
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason(as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 25 December 1996 (25.12.96)		Date of mailing of the international search report 09 JAN 1997 (09.01.97)
Name and mailing address of the ISA/ The Chinese Patent Office 6, Xitucheng Road, Haidian District, Beijing, 100088, China Facsimile No. 86-010-62019451		Authorized officer Na Ying /V. Y. Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN 96/00093
C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,Y	WO,A,9316143(Allied-Signal Inc.) 19 August 1993(19.08.93)	1,2
X,Y	WO,A,9201762(E.I. Du Pont De Nemours Company) 06 February 1992(06.02.92)	1,2
X	EP,A2,0626435(Daikin Industries,Limited) 30 November 1994 (30.11.94)	1
X	EP,A2,0522511 (Matsushita Electric Industrial Co.,LTD) 13 January 1993 (13.01.93)	1
X,Y	JP,A,4323294 (Daikin Industries,Limited) 12 November 1992 (12.11.92)	1,23
X,Y	JP,A,3168270 (Matsushita Elec Ind KK) 22 July 1991 (22.07.91)	1,24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			International application No. PCT/CN 96/00093
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
CN,A, 1083508	09 March 1994 (09.03.94)	WO,A,9400529	06 January 1994 (06.01.94)
CN,A,1082089	16 February 1994 (16.02.94)	WO,A,9402563	03 February 1994 (03.02.94)
		JP,A,7509231	12 October 1995 (12.10.95)
CN,A,1070670	07 April 1993 (07.04.9)	EP,A,526745	10 February 1993 (10.02.93)
		JP,A,6281272	07 October 1994 (01.10.94)
CN,A,1069049	17 February 1993 (17.02.93)	WO,A,9301152	21 January 1993 (21.01.93)
CN,A,1063300	05 August 1992 (05.08.92)	EP,A,563305	06 October 1993 (06.10.93)
		EP,A,563220	06 October 1993 (06.10.93)
CN,A,1061791	10 June 1992 (10.06.92)	EP,A,483573	24 January 1993 (24.01.93)
WO,A,9316143	19 August 1993 (19.08.93)	AU,A,36151/93	03 September 1993 (03.09.93)
WO,A,9201762	06 February 1992 (06.02.92)	US,A,5277834	11 January 1994 (11.01.94)
EP,A2,0626435	30 November 1994 (30.11.94)	JP,A,3287688	18 December 1991 (18.12.91)
EP,A2,0522511	13 January 1993 (13.01.93)	US,A,5470496	28.1 1995 (28.11.95)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN 96/00093

A. 主题的分类

Int.cl.6 C09K 5/ 04

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

Int.cl.6 C09K

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

WPI(Derwent),CNPAT(CN),STN(CAPLUS)

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 包括相关段落的说明	相关的权利要求编号
X	CN,A, 1083508 (大湖化学公司) 09.3 月 1994(09.03.94)	1,2
X	CN,A,1082089 (纳幕尔杜邦公司) 16.2 月 1994(16.02.94)	1,2
X,Y	CN,A,1070670(大金工业株式会社) 07.4 月 1993(07.04.93)	1,2
X	CN,A,1069049(纳幕尔杜邦公司) 17.2 月 1993(17.02.93)	1
X	CN,A,1063300(纳幕尔杜邦公司) 05.8 月 1992(05.08.92)	1,2
X	CN,A,1061791(大金工业株式会社) 10.6 月 1992(10.06.92)	1,2
X,Y	WO,A,9316143(Allied-Signal Inc.) 19.8 月 1993(19.08.93)	1,2
X,Y	WO,A,9201762(E.I. Du Pont De Nemours Company) 06.2 月 1992(06.02.92)	1,2
X	EP,A2,0626435(Daikin Industries,Limited) 30.11 月 1994 (30.11.94)	1

 其余文件在 C 栏的续页中列出。 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确表示了一般现有技术、不认为是特别相关的文件

“E” 在先文件, 但是在国际申请日的同一日或之后公布的

“L” 对优先权要求可能产生怀疑或者用来确定另一篇引用文件的公布日期或其它特殊理由而引用的文件(如详细说明)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他手段的文件

“P” 在国际申请日之前但迟于所要求的优先权日公布的文件

“T” 在国际申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件: 当该文件被单独使用时, 要求保护的发明不能认为是新颖的或不能认为具有创造性

“Y” 特别相关的文件; 当该文件与其他一篇或多篇这类文件结合在一起, 这种结合对本领域技术人员是显而易见的, 要求保护的发明不能认为具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

25.12 月 1996(25.12.96)

国际检索报告邮寄日期

09 · 1月 1997 (09.01.97)

国际检索单位名称和邮寄地址

中国专利局
中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-010-62019451

受权官员 那 英

电话号码: (86-010)62093863

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN 96/00093

C(续). 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 包括相关段落的说明	相关的权利要求编号
X	EP,A2,0522511 (Matsushita Electric Industrial Co.,LTD) 13. 1 月 1993 (13.01.93)	1
X,Y	JP,A,4323294 (Daikin Industries,Limited) 12.11 月 1992 (12.11.92)	1,23
X,Y	JP,A,3168270 (Matsushita Elec Ind KK) 22. 7 月 1991 (22.07.91)	1,24

国际检索报告 同族专利成员的情报		国际申请号 PCT/CN 96/00093	
检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN,A, 1083508	09.3 月 1994 (09.03.94)	WO,A,9400529	06.1 月 1994 (06.01.94)
CN,A,1082089	16.2 月 1994 (16.02.94)	WO,A,9402563	03.2 月 1994 (03.02.94)
		JP,A,7509231	12.10 月 1995 (12.10.95)
CN,A,1070670	07.4 月 1993 (07.04.9)	EP,A,526745	10.2 月 1993 (10.02.93)
		JP,A,6281272	07.10 月 1994 (01.10.94)
CN,A,1069049	17.2 月 1993 (17.02.93)	WO,A,9301152	21.1 月 1993 (21.01.93)
CN,A,1063300	05.8 月 1992 (05.08.92)	EP,A,563305	06.10 月 1993 (06.10.93)
		EP,A,563220	06.10 月 1993 (06.10.93)
CN,A,1061791	10.6 月 1992 (10.06.92)	EP,A,483573	24.1 月 1993 (24.01.93)
WO,A,9316143	19.8 月 1993 (19.08.93)	AU,A,36151/93	03.9 月 1993 (03.09.93)
WO,A,9201762	06.2 月 1992 (06.02.92)	US,A,5277834	11.1 月 1994 (11.01.94)
EP,A2,0626435	30.11 月 1994 (30.11.94)	JP,A,3287688	18.12 月 1991 (18.12.91)
EP,A2,0522511	13.1 月 1993 (13.01.93)	US,A,5470496	28.11 月 1995 (28.11.95)